

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-105492>

Оригинальное исследование



# Анализ осадка обводненного моторного масла

А.В. Колунин

Омский автобронетанковый инженерный институт, филиал Военной академии материально-технического обеспечения  
им. генерала армии А. В. Хрулева, Омск, Россия

## АННОТАЦИЯ

**Обоснование.** Научные исследования в области осадкообразования в моторных маслах берут своё начало с 1955 года. Учёные разных стран искали причины, определяли последствия, выстраивали цепочку причинно-следственных связей. Трудami исследователей было установлено, что осадок представляет собой комплекс соединений, имеющих низкую агрегатную устойчивость. А именно: присадки, вводимые в основу при производстве; частично окисленные топливные фракции, подвергшиеся термической деструкции; продукты термоокислительных превращений углеводородов, присутствующих в масле. Ряд факторов активизирует переходные процессы продуктов с низкой агрегатной устойчивостью. Одним из таких факторов является присутствие воды. Вода может проникать из атмосферного воздуха, при обслуживании двигателей (мойка), а также в результате конденсационных процессов при работе на низкотемпературном режиме. Усиливая межмолекулярные взаимодействия соединений, вода инициирует осадкообразование.

**Цель.** Проверка гипотезы о связующем влиянии воды на композиционный пакет присадок, со-держание которых определяется по их элементам-индикаторам.

**Методика эксперимента.** Эксперимент проводился в лабораторных условиях. Для получения осадка осуществлялось искусственное обводнение товарных масел. Составлялись смеси моторных масел с водой в разных пропорциях. Образовавшийся осадок отделялся от смеси для дальнейшего исследования.

Методом растровой электронной микроскопии осуществлялся поиск элементов-индикаторов присадок в аналитическом образце осадка обводнённого масла. Лабораторное оборудование японского производства представлялось растровым электронным микроскопом Jeol JCM-5700 и программным пакетом JED-2300 Analys Station. Растровый микроскоп – прибор, предназначенный для получения, увеличенного в несколько тысяч раз, изображения объекта с огромным пространственным разрешением, определением химических элементов и их соединений.

**Оценка результатов.** Выводы эксперимента сформулированы на основе визуальных наблюдений и результатов растровой электронной микроскопии.

**Практическая значимость.** Практическая значимость заключается в целостности подхода к вопросу изменения состояний моторных масел под влиянием воды, в части перехода растворённых присадок в твёрдое (аморфное) состояние. К последствиям обводнения можно отнести: блокирование сеток маслоприёмников и фильтрующих элементов; неоправданно активные процессы коррозии; изнашивания поверхностей сопряжённых деталей.

**Ключевые слова:** элементы-индикаторы присадок; растровая электронная микроскопия; детергентно-диспергирующие свойства; высоко-щелочные сульфонаты.

## Для цитирования:

Колунин А.В. Анализ осадка обводнённого моторного масла // Тракторы и сельхозмашины. 2022. Т. 89, № 4. 2022. С. 287–292.

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-105492>

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-105492>

Original Study Article

# The analysis of the watered engine oil sludge

Alexander V. Kolunin

Omsk Armored Engineering Institute, Branch of Khrulev Military Academy of Logistics, Omsk, Russia

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Researches in the field of engine oils sludging take its origin from 1955. Scientists from different countries were searching for the reasons, defining consequences, building a chain of cause-effect links. Researchers have found that sludge represents a complex of compounds with low aggregative stability, such as: the additives inserted into a basis during production, partially oxidised fuel fractions subjected to thermal destruction, products of thermo-oxidative transformations of oil hydrocarbons. A number of factors stimulate transient processes of products with low aggregative stability. One of these factors is presence of water. Water may penetrate through ambient air, during engine service (washing), and as a result of condensation processes during operation at low temperature mode. Strengthening intermolecular interactions of compounds, water initiates sludging.

**AIMS:** Verification of the hypothesis about the binding effect of water on the composite package of additives, the content of which is determined by their indicator elements.

**MATERIALS AND METHODS:** The experiment was carried out under laboratory conditions. Production engine oils were watered intentionally in order to obtain sludge. Mixes of engine oils with water were made in different proportions. The formed sludge was separated from the mixes for the further research.

The search of the elements-indicators of additives in the analytical sample of a watered oil sludge was carried out with the method of raster electron microscopy. The Japanese-manufactured labware was represented by the Jeol JCM-5700 raster electronic microscope, the JED-2300 Analys Station software package. A raster microscope is the device intended for acquisition of object images, increased in several thousand times and with the huge spatial resolution, definition of chemical elements and their compounds.

**RESULTS:** The experiment conclusions are formulated on the basis of visual investigations and the raster electron microscopy studies.

**CONCLUSIONS:** The practical importance lies in integrity of the approach to the engine oils state change under the influence of water, regarding transition of the dissolved additives to a firm (amorphous) state. Possible consequences of watering are blocking of oil pickup screens and filtering elements, unfairly active corrosion and wear processes of surfaces of the related details.

**Keywords:** *elements-indicators of additive; raster electron microscopy; detergent and dispersant properties; high alkaline sulfonates.*

## Cite as:

Kolunin AV. The analysis of the watered engine oil sludge. *Tractors and Agricultural Machinery*. 2022;89(4):287–292.

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-105492>

Received: 27.03.2022

Accepted: 07.08.2022

Published online: 15.09.2022

## ВВЕДЕНИЕ

Качество моторного масла имеет важное значение в вопросе надёжности работы поршневого двигателя. Улучшение условий трения, охлаждение, вынос продуктов износа из зоны трения, защита деталей от химически активных соединений обеспечиваются эксплуатационными свойствами, сформированными раствором базового масла и пакетом присадок. Такой раствор органолептически воспринимается как раствор жидкого состояния. Однако стабильность раствора оставляет желать лучшего. При внимательном рассмотрении можно обнаружить взвесь или твердые частицы. Наиболее наглядно, образования аморфного и твёрдого состояний проявляются при зачистке масляных резервуаров или при ремонте двигателей.

В двигателях продукты осадкообразования откладываются на деталях, сетках маслоприёмников, элементах масляных фильтров, тем самым, сокращая их ресурс. Производители моторных масел накладывают ограничения на условия и продолжительность их хранения.

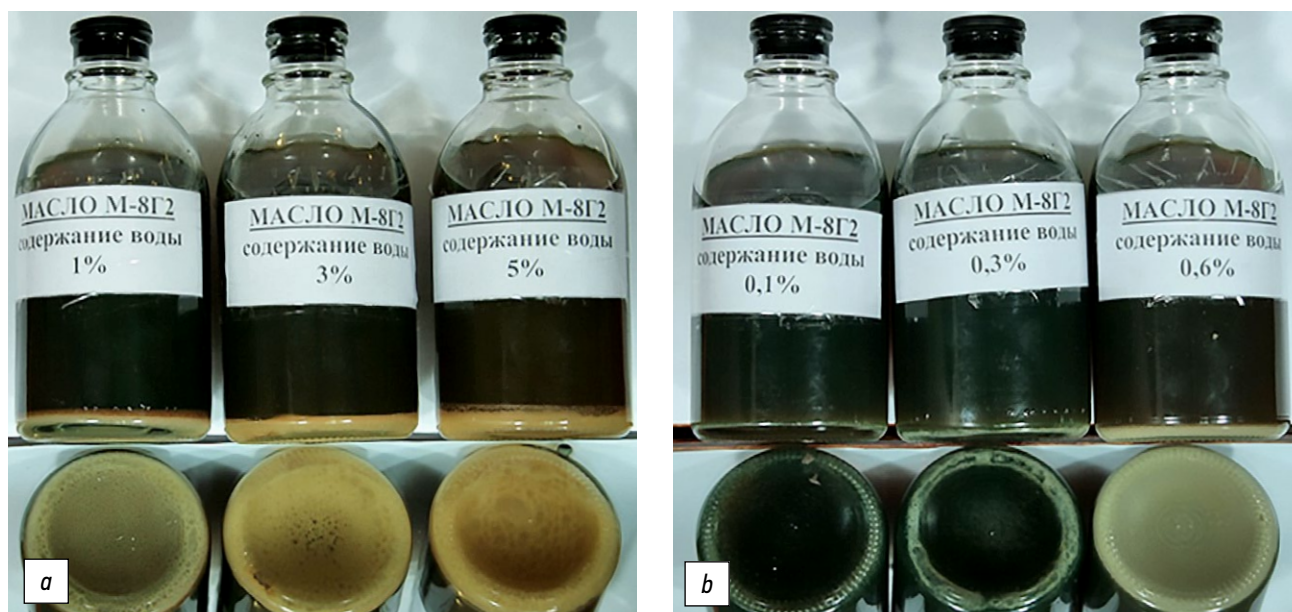
Ряд факторов влияют на процессы седиментации в моторных маслах.

Особого внимания заслуживает вопрос обводнения масла. Незначительное количество воды способно свести на нет эксплуатационные свойства масла и инициировать образование осадка. Как принято говорить: «Ложка дёгтя в бочке мёда». Трудями известных учёных Непогодыев А.В., Попок К.К., Болтанина М.А. установлена предельно допустимая концентрация воды в моторном масле – 0,1% по массе [1]. Существует множество путей поступления

воды в моторные масла, как в условиях хранения (транспортирования), так и в условиях их применения [2, 3].

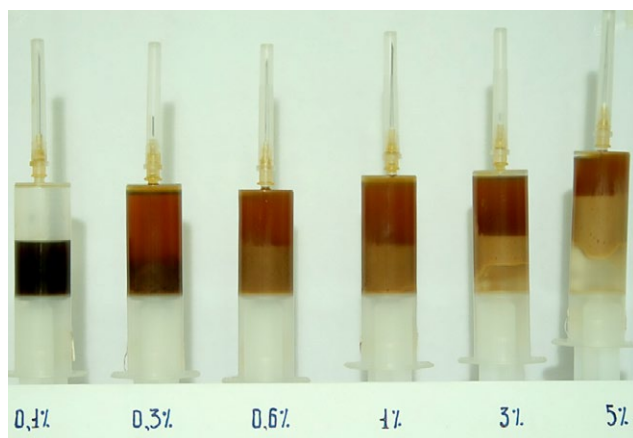
Установлено, что обводнение приводит к снижению эксплуатационных свойств по причине снижения содержания присадок. Однако находясь в ёмкости присадки товарного масла не могут исчезнуть бесследно. Вода инициирует физические, химические процессы со сменной агрегатных состояний и образованием новых соединений. Таким образом, выдвинута гипотеза о связующем влиянии воды на композиционный пакет присадок, содержание которых определяется по их элементам-индикаторам. Современные детергентно-диспергирующие присадки представляют собой высоко-щелочные сульфаты кальция, магния, бария. Для улучшения противоизносных и антиокислительных свойств применяют дитеофосфат цинка, содержащийся в присадках отечественного производства ДФ-11, НП-354 [4]. Химические элементы (кальций, магний, цинк, фосфор) можно рассматривать в качестве элементов-индикаторов [5, 6]. В рамках поиска таких элементов в осадке автором настоящей статьи проведен эксперимент.

Эксперимент проводился по специально разработанной методике, в лабораторных условиях с применением метода растровой электронной микроскопии. В результате анализа характеристик моторных масел для проведения эксперимента было выбрано товарное моторное масло М8Г2к с высоким уровнем эксплуатационных свойств. Как известно, товарное масло – это масло, поступившее с завода изготовителя и находящееся в транспортной ёмкости (или ёмкости хранения), сопровождаемое сертификатом или паспортом предприятия



**Рис. 1.** Фотографии водомасляных смесей с зеркальным отражением донной части ёмкостей: *а* – содержание воды 0,1%, 0,3%, 0,6%; *б* – содержание воды 1%, 3%, 5%.

**Fig. 1.** Photographs of water-oil mixes with mirror reflection of a bottom part of the bottles: *a*) the water ratios are 0.1%, 0.3%, 0.6%; *b*) the water ratios are 1%, 3%, 5%.



**Рис. 2.** Осадок, экстрагированный в шприцы.

**Fig. 2.** The sludge separated in syringes.

изготовителя, удостоверяющим его соответствие требованиям действующих стандартов.

Моторное масло М-8Г2к получают смешением дис-тиллятного и остаточного компонентов с композицией присадок. Масла группы Г2 вырабатывают из сернистых и малосернистых нефтей [4].

Аналитический осадок был получен искусственным обводнением масла. Планом эксперимента предусмотрено введение воды в разных пропорциях в одинаковые навески моторных масел, перемешивание до однородной эмульсии, выдержка в состоянии покоя в течение 72 часов и, последующее, визуальное наблюдение. По истечении указанного времени произошло расслоение. На рис. 1 представлены фотографии смесей с зеркальным отражением донной части ёмкостей.

В нижней части смеси образовался хлопьевидный осадок жёлтого/светло-желтого цвета, представляющий интерес в рамках проводимого эксперимента. Осадок экстрагировали шприцом (рис. 2) для проведения анализа методом растровой электронной микроскопии по нижеописанной методике.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА ОСАДКА

Для проведения анализа методом растровой электронной микроскопии необходимо перевести осадок в твёрдое состояние.

После отделения, все пробы аналитического осадка слили в одну общую ёмкость и смешали. Методика получения твердой фазы осадка предусматривала высушивание при высокой температуре.

Использовались следующие приборы и оборудование:

1. тигли фарфоровые 2 шт., наружным диаметром 7 и 2 см;
2. муфельная универсальная электропечь SNOL 6,7/1300;
3. щипцы для тиглей.

В тигель большего диаметра, наполненный песком, помещается тигель с тщательно перемешанной пробой испытуемого осадка масла толщиной 1 мм. Для проведения микроскопического исследования образец предварительно нагревался при температуре ниже температуры вспышки.

Нагревание на песочной бане использовалось для достижения более равномерного распределения температуры. Затем тигли с использованием муфельных щипцов переносили в муфельную печь. Температура в печи постепенно повышалась (скорость нагрева составляет 3 °С/мин). Образец выдерживался при температуре 350 °С в течении 4-х часов до образования тонкого прочного лакоподобного слоя черного цвета с металлическим отблеском.

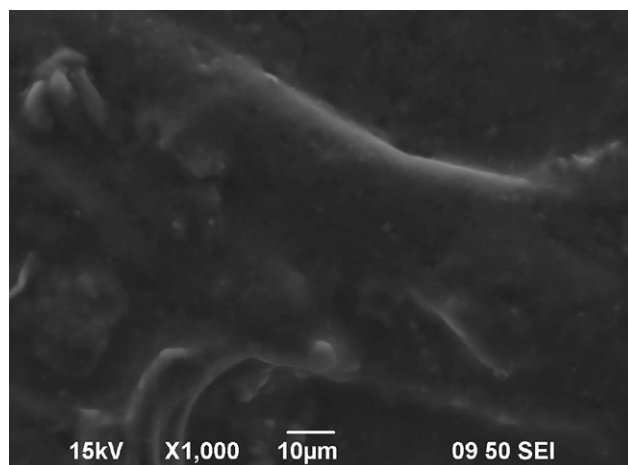
Полученный образец исследовался на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-5700 в режиме высокого вакуума. Тип сигнала – вторичные электроны (SEI).

Величина ускоряющего напряжения менялась в диапазоне от 15 до 20 кВ, при чем для получения более высокого разрешения ускоряющее напряжение уменьшалось. Из информации, полученной методом растровой электронной микроскопии, основным являются сведения о локальных изменениях элементного состава твердой фазы осадка.

Технологичное оборудование позволило получить микрофотографию твердой фазы осадка с многократным увеличением. Микрофотография поверхности высушенного осадка, представленная на рис. 3 обеспечивает ее визуализацию.

Напряжение пучка электронов, ускоряемых электрическим полем, созданным между пушкой и анодом, составляет 15 киловольт. Надпись «×1,000» означает, что изображение увеличено в 1000 раз. Расстояние в 10 мкм визуализировано в виде линии над надписью 10 μm. Микрофотография формировалась в режиме вторичных электронов (SEL) с энергией измеряемой внесистемной размерностью 0950 электрон-вольт [7].

Спектрограмма локальной области поверхности аналитического образца высушенного осадка представлена

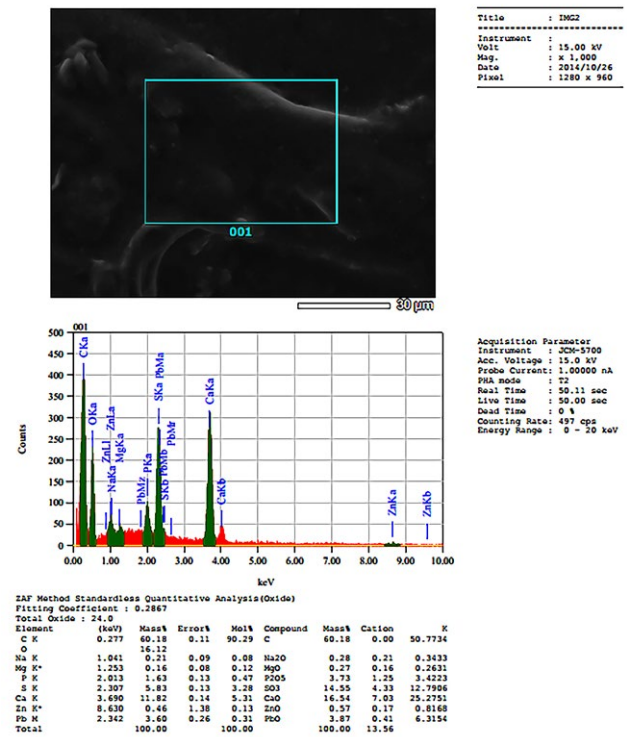


**Рис. 3.** Микрофотография поверхности твердой фазы осадка.  
**Fig. 3.** The microphotograph of the sludge solid phase surface.



на рис. 4. Наибольшая интенсивность энергетических линий в характеристических спектрах атомов соответствует *Kα*-переходам. Среди прочих элементов, обнаружены элементы-индикаторы присадок: кальций, магний, цинк, фосфор.

Фазовый анализ образца со спектральным распределением интенсивностей сигналов химических элементов представлен на рис. 5. Были обнаружены элементы-индикаторы присадок: кальций, магний, цинк, фосфор.



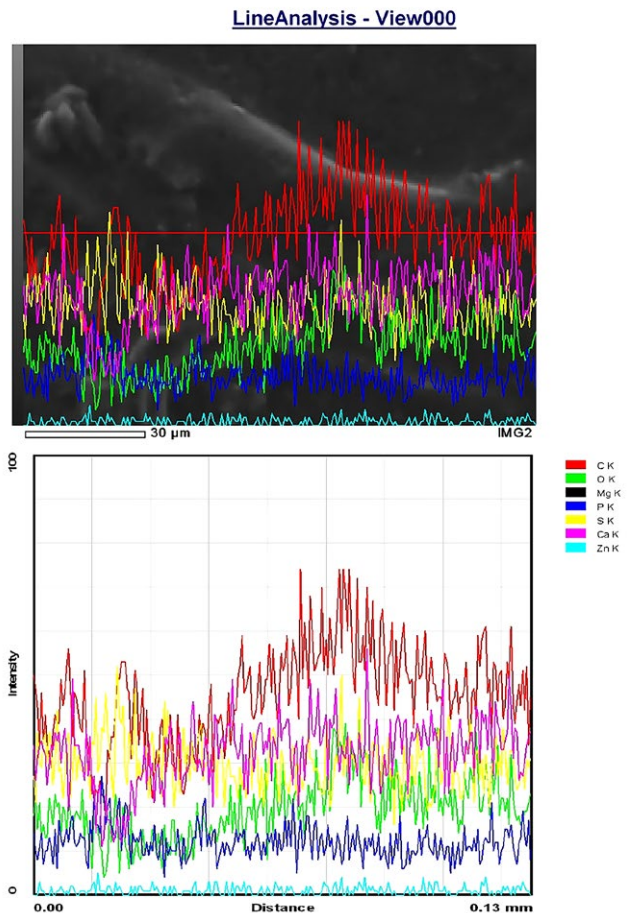
**Рис. 4.** Спектрограмма локальной области поверхности аналитического образца высушенного осадка.  
**Fig. 4.** The spectrogram of local area of the analytical sample of the dried up sludge.

**Таблица 1.** Массовый и атомный состав элементов твердой фазы осадка

**Table 1.** Mass and nuclear structure of elements in the solid phase of the sludge

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	60,18	90,29
O	16,12	—
Na	0,21	0,08
Mg	0,16	0,12
P	1,63	0,47
S	5,83	3,28
Ca	11,82	5,31
Zn	0,46	0,13
Pb	3,60	0,31

Численные значения массовых и атомных долей элементов твёрдой фазы аналитического образца осадка сведены в таблицу 1.



**Рис. 5.** Диаграмма фазового анализа твердой фазы осадка.  
**Fig. 5.** The diagram of the phase analysis of the sludge solid phase.

**Таблица 2.** Массовый и атомный состав соединений твердой фазы осадка

**Table 2.** Mass and nuclear structure of compounds in the solid phase of the sludge

Соединение	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	60,18	50,7734
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,3433
MgO	0,27	0,2631
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,73	3,4223
SO <sub>3</sub>	14,55	12,7906
CaO	16,54	25,2751
ZnO	0,57	0,8168
PbO	3,87	6,3154

Численные значения массовых и атомных долей химических соединений твёрдой фазы аналитического образца осадка сведены в таблицу 2.

## ВЫВОДЫ

При исследовании аналитического образца осадка, обводнённого, товарного, моторного масла методом растровой электронной микроскопии установлено:

- процентное содержание воды оказывает возрастающее влияние на количество осадка в смеси с маслом;
- поверхность высушенной пробы представляет собой хаотично расположенные возвышенности и впадины различных форм и размеров; цвет поверхности чёрный с характерным металлическим отблеском.

В результате поиска в аналитическом образце осадка, среди прочих химических элементов, найдены элементы-индикаторы присадок (кальций, магний, цинк, фосфор), а также их оксиды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болтанова М.А. Коллоидно-химические превращения в маслах при обводнении: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2001.
2. Хазиев А.А., Лаушкин А.В. Причины обводнения моторного масла в эксплуатации // Вестник МАДИ. 2012. № 1(28). С. 63–67.
3. Kolunin A.V., Bur'yan I.A., Gel'ver S.A. Influence of the Arctic climate on watering of engine oils in operating conditions of road transport // Journal of Physics: Conf. Ser. 2019. Vol. 1260. P. 062012. DOI:10.1088/1742-6596/1260/6/062012
4. Трёмбач Е.В. Моторные масла, добавки, присадки. М.: Феникс, 2000. 160 с.
5. Kolunin A.V., Dudkin V.M., Korneev S.V. Water Contamination and Colloidal Stability of Motor Oils // Chemistry and

Подтверждена гипотеза связующего влияния воды на композиционный пакет присадок моторного масла.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Конфликт интересов.** Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Источник финансирования.** Автор заявляет об отсутствии внешнего финансирования при проведении исследования.

## ADDITIONAL INFORMATION

**Competing interests.** The author declares no any transparent and potential conflict of interests in relation to this article publication.

**Funding source.** This study was not supported by any external sources of funding.

## REFERENCES

1. Boltanina MA. *Kolloidno-khimicheskie prevrashcheniya v maslakh pri obvodnenii*. [dissertation]. Moscow; 2001. (in Russ).
2. Haziev AA, Laushkin AV. Reason water engine oil in operation. *Bulletin MADI*. 2012;1(28):63–67.
3. Kolunin AV, Bur'yan IA, Gel'ver SA. Influence of the Arctic climate on watering of engine oils in operating conditions of road transport. *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2019;1260:062012. DOI: 10.1088/1742-6596/1260/6/062012
4. Trembach EV. *Engine oils, additives, additives*. Moscow: Phoenix; 2000. (in Russ).

- technology of fuels and oils. 2006. Vol. 42, N. 4. pp. 273–275. DOI: 10.1007/s10553-006-0071-6
6. Колунин А.В. Физико-химический анализ обводнённого моторного масла // Тракторы и сельхозмашины. 2022. Т. 89, № 2. С. 141–148.
7. Mishra R.K., Zachariah A.K., Thomas S. Ch. 12 – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial // In: Thomas S., Thomas R., Zachariah A.K., Mishra R.K. editors. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017. P. 383–405. DOI: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2

5. Kolunin AV, Dudkin VM, Korneev SV. Water Contamination and Colloidal Stability of Motor Oils. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2006;42(4):273–275. DOI: 10.1007/s10553-006-0071-6
6. Kolunin AV. Physical and chemical the analysis waters engine oil. *Tractors and Agricultural Machinery*. 2022;89(2):141–148.
7. Mishra RK, Zachariah AK, Thomas S. Ch. 12 – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. In: Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK. editors. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier; 2017:383–405. DOI: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2

## ОБ АВТОРЕ

**Колунин Александр Витальевич,**

доцент, к.т.н.;

адрес: Россия, 644098, Омск, п. Черёмушки,

14 военный городок;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7151-8489>;

eLibrary SPIN: 7483-9619;

e-mail: kolunin2003@mail.ru

## AUTHOR'S INFO

**Alexander V. Kolunin,**

Associate Professor, Cand. Sci. (Tech.);

address: 14 Voenny Gorodok, 644098 Omsk,

p. Cheryomushki, Russia;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7151-8489>;

eLibrary SPIN: 7483-9619;

e-mail: kolunin2003@mail.ru